

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number : 2000-294415

(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.Cl.

H01F 1/053  
H01F 41/02  
// B22F 3/00

(21)Application number : 11-097355

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1999

(72)Inventor : OHASHI TAKESHI

## (54) RARE EARTH PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a bulk-formed rare-earth permanent magnet mainly composed of SM2, Fe17 and N3 phases and to provide a manufacturing method of the permanent magnet.

SOLUTION: This rare earth permanent magnet can be obtained by containing R (one or two or more kinds of material which are mainly composed of Sm or Y-containing rare earth elements) excluding inevitable impurities, Fe (or Fe+Co), and N, having the main phase of Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> type rhombohedral crystal structure and mutual density of 90% or higher, and by having a bulk state by performing hot uniaxial or biaxial pressing.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

RECEIVED  
JAN 11 2002  
TC 1700

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-294415

(P2000-294415A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 F	1/053	H 0 1 F	A 4 K 0 1 8
	41/02		G 5 E 0 4 0
// B 2 2 F	3/00	B 2 2 F	F 5 E 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-97355	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年4月5日 (1999. 4. 5)	(72) 発明者	大橋 健 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
		(74) 代理人	100062823 弁理士 山本 亮一 (外2名)
		Fターム (参考)	4K018 EA04 KA22 KA45 5E040 AA03 AA19 CA01 H807 NN01 NN06 NN17 NN18 5E062 CC04 CC04 CC04

(54) 【発明の名称】 希土類永久磁石とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  相を主体とするバルク状の希土類永久磁石とその製造方法を提供する。

【解決手段】 不可避の不純物を除いて、R (Yを含む希土類元素のうちSmを主体とする1種又は2種以上)、Fe (又はFe+Co)、Nよりなり、主相が  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型菱面体晶構造を有し、相対密度が90%以上であって、温間一軸又は二軸加圧してバルク化することを得られる。

(2)

特開2000-294415

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不可逆の不純物を除いて、R（Yを含む希土類元素のうちSmを主体とする1種又は2種以上）、Fe（又はFe+Co）、Nよりなり、主相が $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型菱面体晶構造を有し、相対密度が90%以上であることを特徴とするバルク状の希土類永久磁石。

【請求項2】 RがSm、Ce、Pr、NdのうちSmを主体とする1種又は2種以上であり、組成式 $\text{R}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{N}_y$ （ $2 \leq x \leq 3.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $8 \leq z \leq 9$ ）で表される請求項1記載の希土類永久磁石。

【請求項3】 温間一軸又は二軸加圧してバルク化することを特徴とする請求項1記載の希土類永久磁石の製造方法。

【請求項4】 温間一軸又は二軸加圧する過程において、保持温度までの昇温を2秒以上5分以内に行い、かつ、保持温度から300℃以下までの降温を5秒以上10分以内に行うことを特徴とする請求項3記載の希土類永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子機器、特にハードディスクドライブのヘッド駆動用アクチュエータに使用すると最適な希土類永久磁石とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ （RはYを含む希土類元素を表す）は、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型菱面体晶構造あるいは $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型六方晶構造を有する金属間化合物である。この $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ は、永久磁石材料に要求される3つの条件、すなわち、①飽和磁化が高いこと、②キュリー温度が高いこと、③結晶磁気異方性定数が高いことのうち、①の飽和磁化が高いこと以外の条件を充足していないため、永久磁石材料として有用であるとは考えられていなかった。しかしながら、1990年前後に、コーイー（Coey）や入山らは、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ の格子間に窒素原子を侵入させると、磁気的性質が著しく改善されることを発見した。その内容は、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 組成式当たり、 $x$ =最大3個までの窒素原子を、希土類原子の周囲に侵入させることができ、窒素原子の侵入により、a、c軸の格子定数が共に大きくなって、体積が数%以上膨張し、キュリー温度が著しく上昇するというものである。また、結晶磁気異方性定数についても、窒素原子を格子間に侵入させた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は、窒素原子侵入前の負の値から、 $10^7 \text{ erg/cm}^3$ 程度の正の値を示すようになり、窒素原子の侵入により、結晶磁気異方性定数は著しく上昇する。ただし、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ がNd系やPr系である場合は、磁性を担う希土類原子の4f電子の軌道が、Sm系のよう

に葉巻型ではなく扁平な形をしているため、窒素原子を導入しても結晶磁気異方性定数は負の値のままであり、著しい上昇は見られない。さらに、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は、飽和磁化も15.6kGであり、16kGである $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$ に匹敵する値を示す。したがって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の中では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ だけが永久磁石材料に要求される前記3つの条件を充足しており、優れた永久磁石材料となる可能性をもっている。

【0003】 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ の格子間に窒素原子を侵入させる方法としては、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末を分解温度以下にまで昇温し、 $\text{N}_2$ ガス雰囲気中で窒化するのが一般的である。 $\text{N}_2$ ガスの代わりに、 $\text{N}_2$ ガス（又は $\text{NH}_3$ ガス）と $\text{H}_2$ ガスの混合ガスを使用する場合もある。混合ガスを使用した場合は、混合ガス中の $\text{H}_2$ ガスを $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ が吸蔵するため、格子間が膨張してマイクロクラックが生じ、このマイクロクラックを通じて、 $\text{N}_2$ ガス（又は $\text{NH}_3$ ガス）の表面拡散が促進される。そのため、混合ガスを使用すると粉末全体を十分に、かつ早く窒化することができる。その他、高圧の $\text{N}_2$ ガスを使用して窒化する場合もある。なお、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ を粉末状態ではなく溶解インゴットの状態で窒化することも考えられるが、窒化は $\text{N}_2$ ガスの表面拡散により進行するので、インゴットの状態で内部まで窒化することは困難である。

【0004】 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を磁石材料として用いる上での問題点は、約600℃以上の温度で分解することである。式 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3 \rightarrow 2\text{RN}_x + 17\text{Fe}$ で表わされるように、約600℃以上で $\text{RN}_x$ とFeに分解する。図2に $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末を $\text{N}_2$ ガス雰囲気中で昇降温して得られたガス吸収曲線を示す。この図2からわかるように、500℃を超えた温度で既に少しずつ分解が始まっている。そのため、希土類永久磁石の製造において、粉末冶金法により $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末を焼結する場合、焼結温度は通常1100℃以上となるので、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は分解してしまい、バルク状に磁石化することは困難であった。そこで、上記問題点を克服するため、各種添加物を $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ に配合してその分解温度を上昇させる試みがなされたが、分解温度の上昇は100℃以内に止まるにすぎなかった。

【0005】以上の理由から、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を主体とする $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は、粉末のままで使用できるボンド磁石の原料として利用されている。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は異方性磁場が大きいので、微粉末の状態でも実用上十分な保磁力が得られ、該微粉末を磁場で配向することにより異方性ボンド磁石が製造できる。実験室レベルでは（BH）<sub>max</sub>として20MGOe（160kJ/m<sup>3</sup>）前後の値をもつ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 異方性ボンド磁石が報告されている。しかし、圧

(3)

特開2000-294415

3

縮成形法によるボンド磁石では、微粉が酸化し劣化が起きやすいため、微粉が樹脂で封止される射出成形法によるボンド磁石が実用可能と考えられている。射出成形でのボンド磁石特性は、圧縮成形のそれより低い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を主体とする $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ は、これまで述べたように、異方性ボンド磁石として、ある程度の磁気特性を発現することはできるものの、実用的な方法でバルク化することができないため、用途が限定されていた。そこで、本発明は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相を主体とするバルク状の希土類永久磁石とその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するには、① $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の分解温度を焼結温度以上に上昇させるか、② $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の分解温度以下でバルク化させるか、あるいは③急激に昇温と降温を行い短時間にバルク化を終了させるかのいずれかの方法に基づいて、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末をバルク化することが考えられる。しかしながら、上記①の方法は既に述べたように、分解温度と焼結温度の差は500℃以上あり、分解温度を500℃以上も上昇させることは容易なことではなく、②の方法については、例えば $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系の場合、分解温度である600℃以下でバルク化できる可能性が全くないとは言えないものの、実際に行われた報告は今までされていない。また、③の方法はパルス超高压法がありえるが、実用性には乏しいと考えられていた。結局、いずれの方法を採用しても、本願発明の目的を達成することは困難であるように思われたが、今回、本発明者は上記③の方法に着目した。すなわち、本発明者は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を主体とする $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を対象にして、高温での分解過程を検討したところ、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の分解は瞬時に起こるのではなく、600℃以上でも数分～数十分の時間（温度が高いほど分解時間は短い）が必要であることがわかった。したがって、分解温度以上であっても短時間のうちに昇温と降温を行えば、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ の分解前にバルク化できる可能性があることを見いだした。しかし、焼結による高密度化が瞬時に完了するわけではないので、単純に $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を急激に昇温して降温すればよいというものではない。そこで、上記③の方法について、高密度化する方法や好適条件について更に検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、不可避の不純物を除いて、R（Yを含む希土類元素のうちSmを主体とする1種又は2種以上）、Fe（又はFe+Co）、Nよりなり、主相が $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型菱面体晶構造を有し、相対密度が90%以上であることを特徴とするバルク状の希土類永久磁石である。また、別の本発明は、温間一軸又は二軸加圧

4

しながらバルク化することを特徴とする上記希土類永久磁石の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の希土類永久磁石は、不可避の不純物を除いて、R（Yを含む希土類元素のうちSmを主体とする1種又は2種以上）、Fe（又はFe+Co）、Nよりなり、主相が $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型菱面体晶構造を有し、相対密度が90%以上であることを特徴とするバルク状磁石である。RとしてはSmが望ましいが、Smを主体とするのであれば、SmとCe、Pr、Ndなどの希土類元素からなる2種以上の組み合わせでもよい。Pr、Ndには飽和磁化を増加させる効果が認められるものの、Smの量に対して過剰になると、保磁力を低下させるので、全希土類元素量の30at%以下に抑えるのが望ましい。また、CeはSmよりも資源量が豊富で安価であるため、コスト的に有利であるが、配合量にはほぼ比例して飽和磁化を低下させるので、やはり全希土類元素量の30at%以下に抑えるのが望ましい。

【0009】本発明の希土類永久磁石は、組成式 $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_y\text{N}_z$ で表すことができ、この組成式に示されるように、Feの一部をCoで置換することにより、キュリー温度を上昇させ、かつ飽和磁化も少し増加させることができる。しかし置換しすぎると保磁力を低下させるので、yの値は $0 \leq y \leq 0.3$ となるようにするのが望ましい。希土類元素と遷移金属の比を示すzの値は、必ずしも化学量論比である8.5にする必要はないが、 $z < 8$ 及び $9 < z$ の領域では磁気特性が安定しないので、 $8 \leq z \leq 9$ とするのがよい。また、格子間に侵入させる窒素原子は上記組成式当たり、結晶学的には3原子が最大であり、その場合に最も磁気特性が高くなるが、正規の格子間以外に余分に侵入させても、あるいは少し足りなくても2～3.5の範囲にあれば、 $x = 3$ の場合に比較して磁気特性はそれほど低下しないので、 $2 \leq x \leq 3.5$ であれば問題はない。

【0010】本発明の希土類永久磁石には、保磁力を向上させるため、添加物としてTi、Mo、V、Ta、Zr、Hf、W等の遷移金属やAl、Siなどを配合してもよいが、添加しすぎると飽和磁化の急激な低下や、保磁力の低下を招くので、FeとCoの合計量の5at%以下とするのが望ましい。なお、原料の粉砕や熱処理の過程における酸化や炭化により生じる不純物や原料自体に含まれている不純物が混入することは不可避であるが、その混入量は少ないほど望ましい。

【0011】本発明の希土類永久磁石は、上記した組成の原料粉末に $\text{N}_2$ ガスを導入して窒化し、窒化した原料粉末を温間一軸又は二軸加圧しながらバルク化することにより得られる。原料粉末の圧縮部位のみ加熱し、加圧、成形、加熱を同時に行うことにより、原料粉末間の原子移動を促進させ、 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を分解させる

(4)

特開2000-294415

5

6

ことなくバルク化、高密度化することができる。温間一軸又は二軸加圧しながらバルク化する過程は、 $R_2Fe_1N_2$ の分解を極力避けるため、加圧する保持温度までの昇温を2秒以上5分以内に行い、かつ保持温度から300℃以下までの降温は5秒以上10分以内に行うことが好ましい。このような短時間的高速昇温と降温を行う方法としては、普通のホットプレスやその類似装置を使用する方法が考えられるが、高速な昇降温は難しい。そこで、本発明の、具体的方法の一例として、通電粉末圧延法が挙げられる。この方法は、図1に示したように機械粉碎した原料粉末1をホッパー2上部よりロール3内に投入し、被圧延粉末を介して大電流を通電するとロール出口が最高温度となるので、このロール3で原料粉末1を加圧することにより、温間一軸加圧する方法である。通電粉末圧延法は、ロール3による圧縮が始まるまでは、原料粉末は粉末状であるため通電しても電流5からは電流が流れず、したがって、ほとんど昇温が起らない。ロール3間において、原料粉末が、ある程度圧縮されることによって初めて通電し、通電量が最大となるのは、ロール3間隙が最小となる位置でありロール3から離れると急激に通電量は減少する。そのため、原料である $R_2Fe_1N_2$ に通電されるのは、ロール3間隙が最小となる位置の前後で、時間的には短時間である。すなわち、被圧延体4がロール3を出た時点で通電しなくなって降温フェーズに入るため、分解温度以上に加熱されている時間は極めて短時間である。

【0012】通電粉末圧延法により、温間一軸加圧を行う保持温度及び昇温・降温の速度はロール間に通電する電流値とロール回転数で調節し、加圧度合はロール間の圧力と間隔を調節することで最適化することができる。通電圧延部は被圧延体の酸化劣化を防止するため、不活性ガス雰囲気又は真空雰囲気であることが望ましい。ロールは1段でも多段でもよい。なお、温間加圧を行う方法は、上記方法に限定されるものではなく、加圧放電焼結法等の同様な機能を有し、急速な昇降温が可能な方法であれば、いずれでもよい。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例1】純度99.6%のSmと99.9%のFeを所定比に秤量し、真空高周波炉で溶解させて、組成式 $SmFe_{0.9}$ で表される溶解合金を作製した。該溶解合金をジョークラッシャー、ブラウンミルにより機械粉碎して、100メッシュ以下に粗粉砕した。得られた粗粉を、真空中で580℃に加熱した後、1気圧の $N_2$ ガスを導入して12時間保持した。その後、窒化した粗粉の重量増、粉末X線回折、偏光顕微鏡により磁区観察を行ったところ、該粗粉内部まで十分窒化しており、かつ、組成式 $RFe_{0.9}N_2$ で表されることがわかった。次に、窒化した粗粉に対して、Arガス雰囲気内

で、通電粉末圧延法を実施した。その際、一軸圧は平均で500kg/cm<sup>2</sup>、電流は8kA、ロール周速は1mm/秒であり、温間加圧保持温度まで約30秒で昇温し、約40秒で300℃以下に降温した。なお、加圧部自体の温度は、測定することができないので、ロール周速と温度測定可能な領域から推測した。作製された20mm幅で1mm厚の薄板のうち、中央部15mm幅の薄板を観察したところ、空孔は少なく、相対密度は95%であった。また、磁気特性を測定したところ、 $Br = 0.75T$ 、 $iHc = 420kA/m$ であった。

【0014】（実施例2）純度99.6%のSm、Ndと99.9%のFe、Coを所定比に秤量し、真空高周波炉で溶解させて、組成式 $(Sm_{0.9}Nd_{0.1})(Fe_{0.9}Co_{0.1})$ で表される溶解合金を作製した。そして、実施例1と同様に処理して、窒化した粗粉を得た。窒化した粗粉の重量増、粉末X線回折、偏光顕微鏡により磁区観察を行ったところ、該粗粉内部まで十分窒化しており、かつ、組成式 $(Sm_{0.9}Nd_{0.1})(Fe_{0.9}Co_{0.1})N_2$ で表されることがわかった。次に、窒化した粗粉に対して、Arガス雰囲気内で、通電粉末圧延法を実施した。その際、一軸圧は平均で700kg/cm<sup>2</sup>、電流は12kA、ロール周速は0.8mm/秒であり、温間加圧保持温度まで約75秒で昇温し、約120秒で300℃以下に降温した。作製された20mm幅で1mm厚の薄板のうち、中央部15mm幅の薄板を観察したところ、空孔は少なく、相対密度は97%であった。また、磁気特性を測定したところ、 $Br = 0.82T$ 、 $iHc = 310kA/m$ であった。

【0015】（実施例3）純度99.6%のSm、Ceと99.9%のFe、Coを所定比に秤量し、真空高周波炉で溶解させて、組成式 $(Sm_{0.9}Ce_{0.1})(Fe_{0.9}Co_{0.1})$ で表される溶解合金を作製した。そして、窒化時間を8時間とした以外は、実施例1と同様に処理して、窒化した粗粉を得た。窒化した粗粉の重量増、粉末X線回折、偏光顕微鏡により磁区観察を行ったところ、該粗粉内部まで十分窒化しており、かつ、組成式 $(Sm_{0.9}Ce_{0.1})(Fe_{0.9}Co_{0.1})N_2$ で表されることがわかった。次に、窒化した粗粉に対して、Arガス雰囲気内で、通電粉末圧延法を実施した。その際、一軸圧は平均で700kg/cm<sup>2</sup>、電流は12kA、ロール周速は0.8mm/秒であり、温間加圧保持温度まで約75秒で昇温し、約120秒で300℃以下に降温した。作製された20mm幅で1mm厚の薄板のうち、中央部15mm幅の薄板を観察したところ、空孔は少なく、相対密度は98%であった。また、磁気特性を測定したところ、 $Br = 0.71T$ 、 $iHc = 330kA/m$ であった。

【0016】

(5)

特開2000-294415

7

8

【発明の効果】本発明により、今までバルク化が困難であった $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ を主体とする $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ に対して、簡単な方法でバルク化することが可能となり、高密度の希土類永久磁石が得られるので、工業上極めて有意義である。

【図面の簡単な説明】

【図1】通電粉末圧延法概念図である。

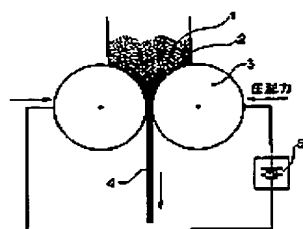
\*【図2】 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末を $\text{N}_2$ ガス雰囲気中で昇降温して得られたガス吸収曲線を示す図である。

【符号の説明】

- |        |        |
|--------|--------|
| 1 原料粉末 | 4 被圧延体 |
| 2 ホッパー | 5 電源   |
| 3 ロール  |        |

\*

【図1】



【図2】

